

9

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **05171022 A**

(43)Date of publication of  
application: **09. 07 . 93**

(51)Int. Cl. **C08L 67/06**  
**C08F299/00**  
**C08K 3/00**  
**C08K 7/02**  
**C08L 31/02**  
**C08L 33/04**  
**C08L101/00**  
**// B29C 43/00**

(21)Application number: **03344643**

(22)Date of filing: **26 . 12 . 91**

(71)Applicant: **mitsui toatsu chem inc**

(72)Inventor: **SUGAWARA MASANORI**  
**KOBORI JUNZO**  
**TOGASHI DAISUKE**  
**FURUSAWA SATOSHI**

(54)**MOLDING RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which enables the viscosity increase at normal temp., is used for thermal compression molding, and gives a molding excellent in clarity and surface gloss by adding a specified amt. of a specific polymer as a thickener to a resin compsn. comprising a thermosetting resin, an inorg. filler, etc.

CONSTITUTION: 5-50 pts.wt. acrylic polymer

as a thickener is added to a resin compsn. comprising 100 pts.wt. thermosetting resin (e.g. an unsatd. polyester resin), 100-350 pts.wt. inorg. filler (e.g. a glass filler), 10-50 pts.wt. fibrous reinforcement (e.g. a chopped glass), 0.5-2 pts.wt. cure catalyst [e.g. bis-(4-t-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate], and 3-5 pts.wt. internal mold lubricant (e.g. zinc stearate).

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

9

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-171022

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 67/06	MSG	8933-4 J		
C 0 8 F 299/00	MRM	7442-4 J		
C 0 8 K 3/00				
7/02				
C 0 8 L 31/02	LHH	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-344643

(22)出願日 平成3年(1991)12月26日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 菅原 正紀

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 小堀 順三

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内

(72)発明者 富樫 大輔

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 成形用樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 熱硬化性樹脂(不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリルシロップ樹脂等); 100重量部、無機フィラー(A); 100~350重量部、繊維強化材(B); 10~50重量部、硬化用触媒(C); 0.5~2重量部、内部離型剤(D); 3~5重量部、及び、増粘剤・アクリルポリマー(E); 5~50重量部からなる加熱圧縮成形用樹脂組成物。アクリルポリマー(E)の成分はメチルメタクリレート 90重量%以上、多官能架橋モノマー5重量%以下、また、その分子量は6万~20万(数平均分子量)である。

【効果】 この樹脂組成物では常温でも容易に成形可能な状態まで増粘することができ、この組成物から表面光沢や透明性に優れた成形物を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂 100重量部に対し、無機フィラー (A) 100～350重量部、繊維強化材 (B) 10～50重量部、硬化用触媒 (C) 0.5～2重量部、及び、内部離型剤 (D) 3～5重量部からなる樹脂組成物に、増粘剤としてアクリルポリマー (E) 5～50重量部を含有することを特徴とする常温で増粘可能な加熱圧縮成形用樹脂組成物。

【請求項 2】 熱硬化性樹脂が不飽和ポリエステル樹脂である請求項 1 記載の加熱圧縮成形用樹脂組成物。

【請求項 3】 熱硬化性樹脂がビニルエステル樹脂である請求項 1 記載の加熱圧縮成形用樹脂組成物。

【請求項 4】 熱硬化性樹脂がアクリルシロップ樹脂である請求項 1 記載の加熱圧縮成形用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明性に優れた成形物を加熱圧縮成形により得ることができる常温で増粘可能な加熱圧縮成形用樹脂組成物に関する。浴槽等に使

## 【0002】

【従来の技術】 従来、加熱圧縮成形用樹脂組成物に用いられる熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂が一般的に知られている。これらの不飽和ポリエステル樹脂を用いる加熱圧縮成形用樹脂組成物は、通常 SMC (シートモールディング樹脂組成物) や BMC (バルクモールディング樹脂組成物) に代表されるように増粘剤により増粘させた後、成形される。この際の増粘方法としては、一般的に、酸化マグネシウムや酸化カルシウム等の金属酸化物を用いる方法やイソシアン酸エステルを用いるウレタン増粘法が知られている。更に、特開昭57-65711号公報には、金属酸化物と不飽和エポキシ樹脂からなる組成物による方法、及び、特公昭62-9605号公報には、アルカリ土類金属のキレートによる方法が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の加熱圧縮成形用樹脂組成物では、増粘剤として金属酸化物を用いる場合、40℃で2日間程度余分な熟成を必要とし、また、イソシアン酸エステルを用いる場合、熱硬化性樹脂の水酸基価を調節しなければ樹脂組成物の粘度を成形に必要な状態にすることができない。更に、金属キレートの添加による増粘方法では、増粘の程度を調節しにくい。ため樹脂組成物が増粘し過ぎ、成形時に型内での流動性が低下するという欠点がある。これらの手間や欠点に対して、繊維強化材や無機フィラーを増量するという手段もあるが、混練時に樹脂組成物への分散が不良になるという別の問題が生じる。本発明は、成形可能な状態まで

明性に優れている樹脂組成物を提供することを目的にする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの課題を解決するために鋭意検討した結果、アクリルポリマーを樹脂組成物中に含有させることにより、常温でもあらゆる熱硬化性樹脂について加熱圧縮成形可能な樹脂組成物の状態にできることを見出し、本発明に至った。

【0005】 すなわち、本発明は、熱硬化性樹脂 100重量部に対し、無機フィラー (A) 100～350重量部、繊維強化材 (B) 10～50重量部、硬化用触媒 (C) 0.5～2重量部、及び、内部離型剤 (D) 3～5重量部からなる樹脂組成物に、増粘剤としてアクリルポリマー (E) 5～50重量部を含有することを特徴とする常温で増粘可能な加熱圧縮成形用樹脂組成物である。

【0006】 まず、本発明に用いられる熱硬化性樹脂とは、樹脂中にエチレン性不飽和結合を有するポリマー及びモノマーからなる混合物であり、必要に応じ硬化用触媒を添加し、加熱又は加圧することで容易に3次元網目構造をとって硬化する一般的な熱硬化性樹脂をいう。不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリルシロップ樹脂についても、特別に変性することは必要としないが、人造大理石等の注型用に通常使用されるものの、すなわち、色相と透明性に優れた樹脂であることが望ましい。また、反応成分であるエチレン性不飽和結合を有するモノマーについては、スチレン、メチル (メタ) アクリレート等、特に制限はない。なお、以下において、(メタ) アクリレート及び(メタ) アクリル酸は、それぞれメタクリレート、アクリレート；メタクリル酸、アクリル酸を意味する。

【0007】 本発明に用いる無機フィラー (A) については、水酸化アルミニウム、ガラスフィラー等であり、透明性に優れた人造大理石を成形する際に用いられるものが望ましい。また、これらの添加量については、成形物の透明性を損なわない程度とし、人造大理石等の注型用に通常添加される量と同じである。その量は、熱硬化性樹脂 100重量部に対し通常 100～350重量部であり、成形物の透明性や色相を考えると好ましくは 150～300重量部である。繊維強化材 (B) については、成形物の透明性を損なわないようにして、成形物の強度を保持するように添加することが望ましく、用いるものは短繊維がよい。また、その添加量は、用いる繊維の質や長さに応じて変えなければならないが、成形物の透明性を保つためには、熱硬化性樹脂 100重量部に対し 10～50重量部とするのが望ましい。硬化用触媒 (C) については、成形温度に応じ適宜選択し、成形時間を5分程度とし、その添加量は熱硬化性樹脂 100重量部に対し、通常 0.5～2重量部、好ましくは 0.7～1.2重量部である。内部離型剤 (D) については、特に制限はないが、その添加量は熱硬化性樹脂 100重量部に対し、通常 3～5重量部

である。

【0008】次に、増粘剤として添加するアクリルポリマー(E)は、メチルメタクリレートを主成分とするアクリルポリマーであり、他の(メタ)アクリル系モノマーや多官能架橋モノマーを共重合したものでもかまわないが、メチルメタクリレートの含有量は90重量%以上、また、多官能架橋モノマーの含有量は5重量%以下であることが望ましい。ここで用いられるメチルメタクリレート以外の(メタ)アクリル系モノマーとしては、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等、また、多官能架橋モノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。アクリルポリマーの重合方法については特に限定しないが、この際、得られるアクリルポリマーの分子量は、数平均分子量で通常6万~20万、好ましくは8万~12万である。アクリルポリマーの添加量は、熱硬化性樹脂100重量部に対し5~50重量部であるが、使用時の樹脂組成物の粘度に応じて添加するのが望ましく、無機フィラーや繊維強化材の量によっても調整できる。この量が5重量部未満では、増粘が充分に行われず、また、50重量部を越えると成形性が損なわれる。

【0009】このアクリルポリマーは、樹脂組成物中のモノマー成分によって膨潤されることにより樹脂組成物全体の粘度を増加させる。そのため、温度や樹脂の種類等に影響されにくく、特に熟成などの工程を必要としない。また、アクリルポリマー中に吸着されたモノマー分は、加熱圧縮成形時に出てきて反応成分として作用する。上記のようにして得られる成形用樹脂組成物は、成形温度80~120℃、成形圧力30~100 Kg/cm<sup>2</sup>で加熱圧縮成形される。

#### 【0010】

【実施例】以下に、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。以下において、「部」は重量基準である。

#### 実施例1

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂(CR279:商品名、三井東圧化学社製)100部、ガラスフィラー(M-50S:商品名、日本フェロー社製)200部、6mm長のガラスチョップ10部、ミルドファイバー10部、ビス-(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(火薬アクゾ社製)1.0部、ステアリン酸亜鉛3.0部、及び、数平均分子量8万のアクリルポリマー(三井東圧化学社製)25部を双腕型ニーダーにて混練し、餅状の成形用樹脂組成物を得た。

#### 【0011】実施例2

ビニルエステル樹脂(CR298:商品名、三井東圧化学社製)100部、水酸化アルミニウム(H-320ST:商品名、昭和電工社製)200部、6mm長のガラスチョップ10

部、ミルドファイバー10部、ビス-(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(火薬アクゾ社製)1.0部、ステアリン酸亜鉛3.0部、及び、数平均分子量10万のアクリルポリマー(三井東圧化学社製)25部を双腕型ニーダーにて混練し、餅状の成形用樹脂組成物を得た。

#### 【0012】実施例3

アクリルシロップ(SM800A:商品名、三井東圧化学社製)100部、水酸化アルミニウム(H-310ST:商品名、昭和電工社製)250部、6mm長のガラスチョップ10部、ミルドファイバー10部、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)(日本油脂社製)1.0部、ステアリン酸亜鉛5.0部、及び、数平均分子量12万のアクリルポリマー(三井東圧化学社製)25部を双腕型ニーダーにて混練し、餅状の成形用樹脂組成物を得た。

#### 【0013】比較例1

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂100部、炭酸カルシウム350部、6mm長のガラスチョップ20部、2mm長のガラスチョップ10部、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)(日本油脂社製)1.0部、及び、ステアリン酸亜鉛4.0部を加え双腕型ニーダーにて混練し、餅状の成形用樹脂組成物を得た。

#### 【0014】比較例2

イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂100部、炭酸カルシウム300部、6mm長のガラスチョップ20部、2mm長のガラスチョップ10部、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)(日本油脂社製)1.0部、ステアリン酸亜鉛4.0部、及び、増粘剤として酸化マグネシウム1.0部を加え双腕型ニーダーにて混練し、餅状の成形用樹脂組成物を得た。

【0015】上記の実施例及び比較例で得た成形用樹脂組成物を、25℃で放置し、それらの経時的増粘について、指触による組成物表面のベタつき、及び、シート剥離性を4段階で評価した。それらの結果を表1(表1)に示す。

#### 【0016】

【発明の効果】本発明による成形用樹脂組成物では、増粘剤としてアクリルポリマーを用いることで常温でも容易に成形可能な状態まで増粘することができ、表面光沢や透明性に優れた成形物を加熱圧縮成形することができる。

#### 【0017】

#### 【表1】

表 1

	経過時間			
	直後	1 時間	3 時間	24 時間
実施例 1	△	○	○	◎
実施例 2	△	○	○	◎
実施例 3	○	◎	◎	◎
比較例 1	△	△	△	△
比較例 2	×	△	△	△

い。

△：表面のベタつきがあり、シート剥離性が悪い。

○：表面のベタつきはあるがシート剥離性は良い。

◎：表面のベタつきもなく、シート剥離性が良い。

×：表面のベタつきが大きく、シート剥離性が悪

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 33/04

L J E

7921-4 J

101/00

L S Z

7167-4 J

// B 2 9 C 43/00

7365-4 F

(72) 発明者 古沢 敏

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学  
株式会社内